



⑧ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 100 25 762 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 4/48**  
C 25 B 11/04

⑯ Anmelder:  
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑰ Erfinder:  
Heider, Lilia, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Lotz,  
Natascha, 64390 Erzhausen, DE; Sander, Tanja,  
64569 Nauheim, DE; Rothenburger, Mathias, 55128  
Mainz, DE; Amann, Anja, 64395 Brensbach, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑲ Reduziertes Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen  
⑳ Die Erfindung betrifft neuartige Materialien auf Basis von modifizierten oxidischen Materialien, wie z. B. Zinn-oxiden, als aktives Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

DE 100 25 762 A 1

DE 100 25 762 A 1

# DE 100 25 762 A 1

1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neuartige Materialien auf Basis modifizierten oxidischen Materialien, wie z. B. Zinnoxiden, als aktives Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

[0002] Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z. B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

[0003] Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise  $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)\text{O}_2$  oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, weichen und harten Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

[0004] In den aktuell kommerziell verfügbaren Lithium-Ionen-Batterien wird als Anode Kohlenstoff eingesetzt. Allerdings weist dieses Anodensystem einige Probleme auf. In diesem System tritt ein hoher Kapazitätsverlust beim 1. Zyklus auf, der durch einen irreversiblen Einbau von Lithium in die Kohlenstoffstruktur zustande kommt. Weiterhin ist die Zyklenstabilität der zur Verfügung stehenden Kohlenstoffe bzw. Graphite nicht zufriedenstellend. Ferner kommt der Sicherheitsaspekt hinzu, der durch kinetische Begrenzungen kritische Parameter hervorrufen kann.

[0005] Zur Verbesserung der Anodeneigenschaften werden neue Systeme gesucht, die z. B. die Kohlenstoffanode ersetzen. Hier werden vielfältige Anstrengungen unternommen. Die Kohlenstoffmaterialien werden z. B. durch oxidische Materialien oder Legierungen ersetzt. Wolfenstine untersucht in Journal of Power Sources 75 (1998) die Eignung von Zinnoxid-Zinn Mischungen als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Der irreversible Li Verlust durch  $\text{Li}_2\text{O}$ -Bildung soll durch die bevorzugt Verwendung von  $\text{SnO}$  gegenüber  $\text{SnO}_2$  minimiert werden. In EP 0823742 werden mit verschiedenen Metallen dotierte Zinn-Mischoxide beschrieben. Auch in US 5654114 wird die Verwendung von Zinnoxiden als Anodenmaterial für sekundäre Lithium-Ionen-Batterien beschrieben. Alle untersuchten Systeme weisen den Mangel auf, daß Li zu  $\text{Li}_2\text{O}$  umgesetzt wird. Dadurch wird eine große Menge Li gebunden, was für die elektrochemischen Prozesse in der Batterie nicht mehr zur Verfügung steht.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Anodenmaterialien zur Verfügung zu stellen, die ein besseres Lade/Entladeverhalten im Vergleich zum Kohlenstoff bieten. Das bessere Verhalten soll durch höhere Kapazitäten und eine gute Zyklenstabilität charakterisiert sein.

[0007] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch den Einsatz von modifizierten Zinnoxiden, die als Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen verwendet werden.

[0008] Es wurde gefunden, daß eine Reduzierung des Zinnoxids mittels reduzierender Gase zu einem verbesserten Anodensystem führt. Dieses System besteht aus einer Mischung von Zinndioxid und Zinnpartikeln, welches fein verteilt in den Zinndioxid Körnern vorliegt und den herkömmlichen Additiven (z. B. PTFE, Lösungsmittel, Leitruß).

[0009] Überraschend wurde gefunden, daß die modifizierten Zinnoxid-Systeme hervorragende elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Der irreversible Lithium-Verlust

2

beim 1. Zyklus ist weiterhin zu beobachten. Dieser ist allerdings nicht so ausgeprägt wie vor der Behandlung des Zinnoxids  $\text{SnO}_2$ .

[0010] Die im Stand der Technik beschriebenen Verwendungen von Zinnoxiden für Anodenmaterialien weisen das Problem der Partikelagglomeration auf. Überraschend wurde gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Partikel mit definiertem Durchmesser hergestellt werden können. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Primärpartikel im nm-Bereich und Sekundärpartikel mit einem Durchmesser unter  $10 \mu\text{m}$  hergestellt werden. Diese kleinen Partikel führen zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

[0011] Das Verfahren zur Herstellung des Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Zinnchlorid-Lösung mit Harnstoff versetzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungsmittel abgesaugt wird,
- e) das Gel getrocknet und getempert wird und
- f) das erhaltene  $\text{SnO}_2$  in einem begasbaren Ofen einem reduzierendem Gasstrom ausgesetzt wird.

[0012] Die erfindungsgemäßen Materialien sind für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, bevorzugt in Batterien, besonders bevorzugt in sekundären Lithium-Ionen-Batterien, geeignet.

[0013] Das erfindungsgemäße Anodenmaterial kann in sekundären Lithium-Ionen-Batterien mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalialalte (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkalaborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m + p = 4$  und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxsäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und  
Hal F, Cl oder Br  
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach haloge-

# DE 100 25 762 A 1

3

niert sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der allgemeinen Formel



sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

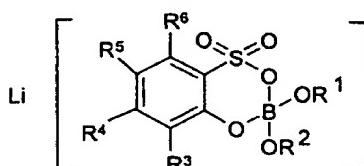
die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxsäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfosäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat und

Hal F, Cl, oder Br,  
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

[0014] Auch Lithiumkomplexsalze der Formel



wobei

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>), Alkyloxy (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein-

4

bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfosäure versetzt wird,  
b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,  
c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

[0015] Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

Kt = N, P, As, Sb, S, Se  
A = N, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb, Sb(O)  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>  
gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkinyl mit 1-18 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

Dreifachbindungen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>, ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,  
A kann in verschiedenen Stellungen in R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,  
die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein

mit

n = 1-18

m = 3-7

k = 0,1-6

l = 1 oder 2 im Fall von x = 1 und 1 im Fall x = 0

x = 0,1

y = 1-4

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalimetall der allgemeinen Formel



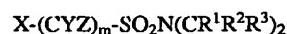
mit D<sup>+</sup> ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



wobei

Kt, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und  
-E F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> bedeutet, umgesetzt wird.

[0016] Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



mit  
 $X H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$   
 $Y H, F, Cl$   
 $Z H, F, Cl$   
 $R^1, R^2, R^3 H$  und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl  
 $m 0-9$  und falls  $X = H, m \neq 0$   
 $n 1-9$   
 $k 0$ , falls  $m = 0$  und  $k = 1$ , falls  $m = 1-9$ ,  
hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkysulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



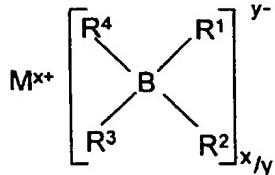
worin bedeuten:  
 $x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6$

$M^{x+}$  ein Metallion

E einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe  
 $BR^1R^2R^3$ ,  $AIR^1R^2R^3$ ,  $PR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  
 $VR^1R^2R^3R^4R^5$ ,  
 $R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines Halogens (F, Cl, Br),  
eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann, eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und  
 $Z OR^6$ ,  $NR^6R^7$ ,  $CR^6R^7R^8$ ,  $OSO_2R^6$ ,  $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ ,  $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ ,  $OCOR^6$ , wobei  
 $R^6$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $R^1$  bis  $R^5$  haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Adukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

[0017] Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



worin bedeuten:  
 $M$  ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

$x, y 1, 2, 3, 4, 5$  oder 6

$R^1$  bis  $R^4$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy- oder Carboxyreste ( $C_1-C_8$ ) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1 : 1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in

einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2 : 1 oder 4 : 1.

[0018] Ebenso können die erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Systemen mit polymerbeschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln für Kathodenmaterialien (DE 199 46 066) eingesetzt werden. Das Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Polymeren beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln ist dadurch gekennzeichnet,

daß die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Auch können die erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit einem oder mehreren Metallociden beschichtet sind (DE 199 22 522). Das Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metallociden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.

[0019] Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

[0020] Als Ausgangsverbindungen werden 1-2 Molare, bevorzugt 2 Molare, Zinntrichlorid-Lösungen eingesetzt. Die Lösung wird unter Kühlung und intensivem Rühren in Wasser gegeben. Der entstehende weiße Niederschlag im Falle des Sn-Systems wird durch Erwärmung aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dem System entsprechende Harnstoffmenge zugegeben und vollständig gelöst. Die Zugabe des Harnstoffs bzw. das Lösungsverhalten ist Systemabhängig.

[0021] Durch Zugabe von Wasser wird die gewünschte Konzentration der Lösung eingestellt (siehe Angabe oben). Die Lösung wird auf Temperaturen zwischen 0 und 10°C, bevorzugt auf 5-7°C, gekühlt. Im bevorzugten Verhältnis 1 : 1 wird eine 3,5 Molare Hexamethylentetramin-Lösung zugegeben. Das Verhältnis gilt wiederum für das Zinnsystem. Es kann auch mit 10% Unter- oder Überschuß an Hexamethylentetramin gearbeitet werden. Das Gemisch wird solange gerührt, bis das Sol klar ist.

[0022] Benzin (Petrolether) wird mit 0,5 bis 1,5%, bevorzugt 0,7%, handelsüblichen Emulgatoren, bevorzugt mit Span 80, versetzt. Die Lösung wird auf Temperaturen zwischen 30°C und 70°C, bevorzugt auf 50°C, erwärmt. Die oben beschriebene Lösung wird unter ständigem Rühren zugegeben. Das sich bildende Gel wird nach 3 bis 20 min. bevorzugt nach 10 min, mit einer Ammoniak-Lösung versetzt und der pH-Wert derartig stabilisiert, daß keine Peptisation des Gels stattfindet. Nach dem Dekantieren der organischen Phase wird mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt mit Petrolether, gewaschen. Zum Entfernen des Emulgators und organischer Verunreinigungen wird die Lösung anschließend mit Detergenzien, vorzugsweise mit Triton, versetzt. Die Lösung wird abgesaugt und das Gel mit Wasser und Aceton gewaschen.

[0023] Das Gel wird getrocknet und gegebenenfalls getempert. Wird ein SnO-System gewünscht reicht eine Trocknung bis maximal 230°C, bevorzugt bei 75°C bis 110°C. Wird ein SnO<sub>2</sub>-System gewünscht erfolgt nach der Trocknung eine Temperung. Die Temperung wird bei Temperaturen zwischen 230 und 500°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 55 und 350°C, ganz besonders bevorzugt bei 350°C, durchgeführt. Getempert wird zwischen 10 min und 5 Stunden, bevorzugt zwischen 90 min und 3 Stunden, ganz

# DE 100 25 762 A 1

7

besonders bevorzugt 2 Stunden.

[0024] Das getemperte Material wird in einem begasbaren Ofen, z. B. einem Muffelofen, einem Rohr- oder Kammerofen, mit einem reduzierenden Gas begast. Das Reduktionsgasgemisch kann z. B. Wasserstoff und Argon bzw. Stickstoff sein. Der Gasstrom wird auf 5–15 Liter/Stunde, bevorzugt auf 10 Liter/Stunde eingestellt. Das Reduktionsgasgemisch wird über die Dauer von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt über 2,5 bis 3,5 Stunden dem System zugeführt.

[0025] Die Temperatur für den Reduktionsprozeß kann variiert werden von 230°C bis 600°C, bevorzugt im Bereich von 300–500°C, besonders bevorzugt bei 500°C.

[0026] Je nach Einwirkdauer der Temperatur und der Reduziergasmenge werden unterschiedliche Konzentrationen an Sn in der SnO<sub>2</sub> Matrix gebildet. Für die elektrochemischen Eigenschaften in der galvanischen Zelle hat sich für das Anodenmaterial eine Konzentration von Zinn in der SnO<sub>2</sub> Matrix von 20–60 Gew.-%, bevorzugt bei 30–40%, bevorzugt bei 38% herauskristallisiert.

[0027] Die gemessene Kapazität der Anode bestehend aus einem SnO<sub>2</sub>-Sn-System liegt nach dem 3. Zyklus bemerkenswert noch bei ca. 600 mAh/g.

[0028] Die anfängliche Kapazität liegt deutlich höher als bei der Kohlenstoff-Anode. Bei fortschreitendem Zyklisieren wird die Kapazität des Kohlenstoffs erreicht.

[0029] Die Reversibilität, d. h. die effektive Ladung und Entladung der Zellen, liegt bei ca. 90%.

[0030] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Sol-Gel Synthese

#### Lösung 1

[0031] In einem Vierhalskolben mit Rührer werden 250 ml Wasser vorgelegt. Unter intensivem Rühren (350 U/min) und Eiskühlung werden innerhalb von 90 min 235 ml SnCl<sub>4</sub> zugetropft. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der durch Erwärmung der Lösung sich zu lösen beginnt. Die Erwärmung erfolgt über 60 min und wird nach vollständiger Auflösung des Niederschlags und Erreichen der Siedetemperatur (122°C) beendet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 600 g Harnstoff eingetragen und vollständig aufgelöst. Weiterhin wird die entsprechende Menge an Dotierverbindung zugegeben und gelöst. Der endotherme Lösevorgang führt zu einer klaren hochviskosen Lösung, die mit Wasser zu einem Liter Lösung aufgefüllt wird.

#### Beispiel 2

#### Lösung 2

[0032] Zum Herstellen der Lösung 2 werden 490 g Urotropin (Hexamethylentetramin = HMT) mit 600 ml Wasser im Becherglas auf dem Magnetrührmotor gelöst und nach erfolgtem leicht exothermen Auflösen zu einem Liter leicht grünlich-trübe Lösung aufgefüllt.

#### Beispiel 3

#### Emulsionsbildung

[0033] Im 1 Liter Becherglas werden 2,0 g Span80 (=

8

0,74%) mit 400 ml Benzin versetzt und bei 350 U/min vermischt. Die Temperatur wird mittels eines Wasserbades auf 50°C eingestellt.

[0034] Das in Beispiel 2 beschriebene, frisch angesetzte Gemisch wird bei 400 U/min zugegeben und emulgiert. Nach ca. 4 min entsteht das Gel.

[0035] Nach 10 min werden 10 ml 1%-iger Ammoniak zugegeben und noch weitere 6 min bei 400 U/min emulgiert

10

## Beispiel 4

### Phasentrennung und Extraktion

[0036] Die organische Benzin-Phase wird dekantiert und mit 2 × 35 ml Petrolether nachgewaschen und getrennt.

[0037] Zum Entfernen des Emulgators wird das Gel mit 30 ml Triton-Lösung (Konzentration der Tritonlösung kann dem System angepasst werden) versetzt und 6 min im Becherglas aufgeschämmmt. Das Gemisch wird über eine Nutsche abgesaugt und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Danach wird mit Aceton überschichtet und exakt 15 min abgesaugt.

25

## Beispiel 5

### Trocknung und Temperung

[0038] Es wird einen Tag an der Luft und einen Tag im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

30

### Aussehen vor dem Temperi

weißlich transparente gleichmäßige Kugeln  
Temperung: Programm: 20°C → 180 min →  
350°C/120 min → 20°C  
Aussehen: fast unverändert

40

## Beispiel 6

### Reduzierung

[0039] Die Reduzierung der hergestellten SnO<sub>x</sub> Partikel erfolgt in definierten reduzierenden Medien und führt zur Erzeugung von Sn Metallpartikeln in der SnO<sub>2</sub> Matrix.

[0040] Hierbei wird das SnO<sub>2</sub>, welches unter den Beispielen 1–5 beschrieben ist, in einem reduzierenden Gasstrom erhitzt. Das Reduktionsgemisch setzt sich auf Wasserstoff und Argon zusammen. Dabei liegt der Wasserstoff Anteil bei 7,5%.

[0041] Der Reduktionsprozeß wird 3 Stunden bei einer Temperatur von 500°C durchgeführt. Es wird ein Gasstrom von 10 Liter/Stunde eingestellt.

[0042] Für die elektrochemischen Eigenschaften in der galvanischen Zelle hat sich für das Anodenmaterial eine bevorzugte Konzentration von Zinn in der SnO<sub>2</sub> Matrix von 38% herauskristallisiert.

[0043] Die gemessene Kapazität der Anode bestehend aus einem SnO<sub>2</sub>-Sn-System liegt nach dem 3. Zyklus bei ca. 600 mAh/g.

[0044] Die Reversibilität, d. h. die effektive Ladung und Entladung der Zellen, liegt bei ca. 90%.

65

### Patentansprüche

1. Anodenmaterial, enthaltend reduziertes Zinndioxid.
2. Anodenmaterial gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Mischung aus Zinndioxid und Zinngeschmelzen.
3. Anodenmaterial auf Basis von reduziertem Zinndi-

DE 100 25 762 A 1

9

10

oxid, erhältlich durch die Verfahrensschritte gemäß Anspruch 4.

4. Verfahren zur Herstellung des Anodenmaterials gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

- a) eine Zinnchlorid-Lösung mit Harnstoff ver- 5  
setzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungs- 10  
mittel abgesaugt wird,
- e) das Gel getrocknet und getempert wird und
- f) das erhaltene SnO<sub>2</sub> in einem begasbaren Ofen  
einem reduzierendem Gasstrom ausgesetzt wird.

5. Elektrochemische Zelle bestehend aus Kathode, 15  
Anode, Separator und Elektrolyt, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sie Anodenmaterial gemäß der Ansprü-  
che 1 bis 3 enthält.

6. Verwendung von reduziertem Zinnoxid als Anoden- 20  
material.

7. Verwendung von Anodenmaterial gemäß der An-  
sprüche 1 bis 3 in elektrochemischen Zellen zur Ver-  
besserung der Zyklustabilität und Erhöhung der Kapa-  
zität.

8. Verwendung von Anodenmaterial gemäß der An- 25  
sprüche 1 bis 3 in elektrochemischen Zellen, Batterien  
und sekundären Lithiumbatterien.

30

35

40

45

50

55

60

65